

30.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 日
Date of Application:

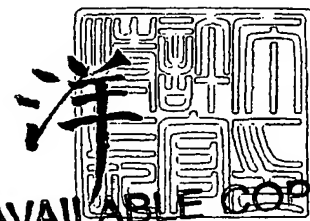
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 1 8 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 1 8 9 7]

出 願 人 J F E ス チ ール 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 2003S00918
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B65D 1/28
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 鈴木 威
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 久保 啓
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 岩佐 浩樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000001258
 【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100116230
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中濱 泰光
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 002347
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0304196

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

金属板の両面にポリエステルフィルムを積層した缶蓋用ラミネート金属板であって、缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルムについて、下記を有することを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

ア) 前記ポリエステルフィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下、

イ) 前記非晶性ポリエステル層の厚みが0.5 μm 以上8 μm 以下、

ウ) 前記ポリエステルフィルムの水蒸気透過度が100 $\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下。

【請求項 2】

前記非晶性ポリエステル層の樹脂は、

エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル (I) とブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル (II) とを配合したポリエステル組成物であり、

ポリエステル (I) の比率が30～60重量%、ポリエステル (II) の比率が40～70重量%である

ことを特徴とする請求項1記載の缶蓋用ラミネート金属板。

【請求項 3】

缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みが10 μm 以上であり、外面となる側に積層されたポリエステルフィルムと内面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みの合計が60 μm 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の缶蓋用ラミネート金属板。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板****【技術分野】****【0001】**

本発明は、食品や飲料などを充填する金属缶の蓋部分に用いるラミネート金属板に関するものであり、更に詳しくは、レトルト殺菌処理を行う金属缶において、レトルト殺菌処理時に缶蓋外面樹脂に微細な気泡が発生し外観を損なうという問題が発生しない缶蓋用ラミネート金属板に関する。

【背景技術】**【0002】**

コーヒー、紅茶などの各種飲料及び食品用の金属缶は、通常、レトルト殺菌処理を行う。このレトルト殺菌処理時には缶に陰圧がかかるため、缶変形をもたらすことがある。そのために、金属缶は厚さの厚いティンフリースチールなどで作られ、通常、製造の容易さの点から、缶胴及び天地蓋からなるスリーピース缶、又は缶胴と蓋よりなるツーピース缶として形成される。

【0003】

また、缶表面には従来から塗装が行われてきた。しかし、環境負荷低減及び製缶プロセスの簡略化の観点から、従来の塗装に代えて熱可塑性樹脂フィルムを缶表面にラミネートすることが試みられており、熱可塑性樹脂フィルムとしてポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するとして注目され、これをベースとしたいくつかの提案がされている。

【0004】

特許文献1、2には、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属板にラミネートした製缶材料が開示されている。

【0005】

特許文献3、4には、非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートした製缶材料が開示されている。

【0006】

特許文献5には、低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし製缶材料が開示されている。

【特許文献1】 特開昭56-10451号公報**【特許文献2】 特開平1-192546号公報****【特許文献3】 特開平1-192545号公報****【特許文献4】 特開平2-57339号公報****【特許文献5】 特開昭64-22530号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかしながら、特許文献1～5に記載のフィルムを融着積層させた金属板を缶蓋に適用した場合、レトルト殺菌処理（通常120～130℃の水蒸気処理）時に、缶蓋外面フィルムに図1に示すような微細な気泡が形成され、外観の悪化（濁りや白斑の形成）が生じることがある。この外面フィルムにおける気泡形成は商品の美観を害するとともに、缶蓋印字の読み取りを誤るなどの弊害を生じさせることから非常に嫌われており、このような現象の起らないラミネート金属板の開発が強く望まれている。この問題に対し、缶蓋の内面側のみにポリエステルフィルムラミネートを行い、外面側には従来からの塗装を行うこととも考えられるが、ラミネートと塗装の複数プロセスを必要とするため、いたずらに製造コストが高くなり、ラミネート化のメリットを十分享受できない。

【0008】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究した。その結果、外面非晶質層の物理的特性を規定することによりレトルト時に外面ポリエステルフィルムに微細な気泡が生じない缶蓋用ラミネート金属板が得られることを見出した。

【0010】

本発明は、以上の知見に基づきなされたもので、その要旨は以下のとおりである。

【0011】

[1] 金属板の両面にポリエステルフィルムを積層した缶蓋用ラミネート金属板であって、缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルムについて、下記を有することを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

ア) 前記ポリエステルフィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下、イ) 前記非晶性ポリエステル層の厚みが0.5 μ m以上8 μ m以下、ウ) 前記ポリエステルフィルムの水蒸気透過度が100g/m²/24hr以下。

【0012】

[2] 上記 [1] において、前記非晶性ポリエステル層の樹脂は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (I) とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (II) とを配合したポリエステル組成物であり、ポリエステル (I) の比率が30～60重量%、ポリエステル (II) の比率が40～70重量%であることを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

【0013】

[3] 上記 [1] 又は [2] において、缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みが10 μ m以上であり、外面となる側に積層されたポリエステルフィルムと内面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みの合計が60 μ m以下であることを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板を提供することができる。本発明により得られる缶蓋用ラミネート金属板は、レトルト殺菌処理時に缶蓋外面フィルムに微細な気泡が生じることがなく、フィルムの白化や濁りがないだけでなく、製蓋加工時のフィルムの損傷や剥離がなく、缶蓋巻き締め部からのシーリング剤のはみ出しも抑制できるため、金属缶の蓋用材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルム（以下、外面側フィルムを称す）及び外面側フィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層（以下、非晶性ポリエステル層と称す）に着目し、下記のように規定したことを特徴とする。すなわち、本発明はア) 非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下とすること、イ) 非晶性ポリエステル層の厚みを0.5 μ m以上8 μ m以下とすること、ウ) 外面側フィルムの水蒸気透過度を100g/m²/24hr以下とすることを特徴とする。このように規定することにより、レトルト殺菌処理時に外面側フィルムに微細な気泡が生じることがなく、フィルムの白化や濁りがない外観上優れた缶蓋用ラミネート金属板が得られる。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】

通常、内容物をパックした食品缶ないしは飲料缶のレトルト殺菌処理は、約130℃の高温の水蒸気中で加熱して行う。また、レトルト殺菌処理時の缶の置き方はユーザーによって異なるが、通常、スペースの効率化のために缶を縦に置いて加熱する。ポリエステルフ

フィルムを金属板の両面にラミネートしたラミネート缶の場合、このレトルト殺菌処理を行うと、多くの場合、外面側フィルムに微細な気泡が形成される。この微細な気泡はレトルト殺菌処理前には全く観察されないことから、ラミネート時ではなく、レトルト殺菌処理中に形成されたものである。これら気泡の存在により外面側フィルム内に浸入した光が散乱し、白く濁った外観を呈すると考えられる。したがってレトルト殺菌処理に伴うラミネート缶蓋の外観の劣化を抑制するためには、外面側フィルム内の気泡形成を抑制することが必要となる。

【0018】

加えて、外面側フィルム内に形成される気泡は以下のような特徴を有する。まず、これらの気泡は、缶を乾熱環境下で130℃に加熱しても形成されないことから、気泡発生のメカニズムには水蒸気に関与していると考えられる。また、缶に内容物を充填せずに空缶のままレトルト殺菌処理を行っても気泡は形成されない。気泡は外面側フィルム厚み方向の全ての領域にわたって観察されるわけではなく、外面側フィルムが鋼板に接している界面近傍において観察される。さらに、気泡の発生程度は缶の上蓋と下蓋で大きく異なり、下蓋では観察されるが上蓋ではほとんど観察されない。

【0019】

以上の特徴から、レトルト殺菌処理に伴う外面側フィルムの気泡の形成は、以下のメカニズムによって起こると考えられる。

【0020】

図2は外面側フィルムの気泡形成のメカニズムを示したものである。図2に示すように、レトルト殺菌処理開始当初から缶蓋は高温水蒸気にさらされ、水蒸気の一部は外面側フィルムの内部へと浸入し、鋼板との界面近傍まで到達する。次いで、レトルト殺菌処理開始当初、外面側フィルムの鋼板との界面近傍は内容物によって内面から冷却されているので、界面に侵入した水蒸気は外面側フィルム内に凝縮水を形成する。次いで、レトルト殺菌処理の時間経過とともに、内容物の温度も上昇し、鋼板との界面の凝縮水は再気化を起こす。気化した水蒸気の一部は外面側フィルムを透過し、外面側フィルム外へ脱出すると推定されるが、残った水蒸気は外面側フィルム内で体積膨張し、樹脂を変形させ、気泡を形成する。

【0021】

気泡が鋼板との界面近傍でのみ観察されるのは、凝縮水が再気化を起こす場所が界面近傍であるという理由の他に、ポリエステルフィルムを鋼板にラミネートするときに、熱せられた鋼板との接触により溶けた界面近傍の樹脂は、冷却、固化した後も機械的に軟らかく変形性に富む非晶性樹脂であるため、気化に伴う凝縮水の体積膨張により変形し、気泡を形成しやすいと考えられる。一方、鋼板との界面から遠ざかるにしたがい、樹脂は非晶性を失い、結晶性を帯びてくる。そのため、樹脂は硬く変形しにくくなり、気泡が形成されにくくなる。

【0022】

また、通常、缶には、ヘッドスペースが設けられており、缶の上蓋はこのヘッドスペースにより界面に侵入した水蒸気と内容物と直接触れないため冷却効果が小さく、外面側フィルム内に凝縮水が形成されないため気泡が形成されず白化も起こらない。上蓋においては、このような理由から、外面側フィルムに気泡形成が見られないと考えられる。

【0023】

上記の知見に基づき、金属板の両面にポリエステルフィルムを積層したラミネート金属板を、レトルト殺菌処理時に外面側フィルムに気泡が形成されず、外観の劣化が生じない缶蓋とするためには、外面側フィルム及び非晶性ポリエステル層に着目し、以下に示す3つの要件を同時に満たす必要があることを見出した。

【0024】

すなわち、まず、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下であること。そして、非晶ポリエステル層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下であること。さらに、外面側フィルムの水蒸気透過度が $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であることである。

【0025】

まず、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下について説明する。130℃で行われるレトルト殺菌処理の間に極力速やかに非晶性ポリエステル層を結晶化させ、非晶層の強度をアップさせることで気泡の形成を抑制が可能となる。そのためには、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下とする。半結晶化時間が短いことは熱結晶化速度が速いことを意味し、レトルト殺菌処理を行う130℃において半結晶化時間が40秒以下であれば、気泡の形成を有効に防ぐことが可能となり、フィルムの白化を抑制できる。

【0026】

なお、半結晶化時間は、ポリマー結晶化速度測定装置（コタキ製作所（株）製、MK-801型）を用いて、直交した偏光板の間に置いた試料の結晶化に伴い増加する光学異方性結晶成分による透過光を130℃で測定（脱偏光強度法）し、以下に示すアブラミ式を用いて結晶化度が1/2となる時間を算出した。

$$1-X_c = \text{Exp}(-k t^n)$$

$$1-X_c = (I_t - I_g) / (I_0 - I_g)$$

ただし、

X_c: 結晶化度

k: 結晶化速度定数

n: アブラミ定数

t: 時間 (秒)

I₀: 脱偏光透過強度 (始点)

I_t: 脱偏光透過強度 (t 秒後)

I_g: 脱偏光透過強度 (終点)

なお、試料（試料重量: 8mg）は、装置に組み込まれた融解炉で、樹脂の最高融点+50℃の温度で窒素中で1分間加熱後、直ちに試料を移動させて、結晶化浴中に浸漬し、10秒以内に試料温度を平衡な測定温度になるようにして測定を開始する。最高融点とは、示差走査熱量計（Du Pont Instrument ns 910 DSC型）により20℃/分の昇温速度で昇温した時、1つあるいは2つ以上の吸熱ピークが認められるが、それらの吸熱ピークの最大深さを示す温度の中で最高の温度をいう。なお、試料が熱平衡に達するまでの時間を考慮し、結晶化浴中に試料を移動して10秒経過した時点をもt=0秒として測定した。t=0秒で測定した脱偏光透過強度がI₀、Log t に対して脱偏光透過強度をプロットして結晶化温度曲線が直線になりはじめた点の脱偏光透過強度をI_gとした。

【0027】

また、半結晶化時間は樹脂の組成比率をコントロールすることにより40秒以下とすることができる。例えば、樹脂組成がポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートからなる場合、ポリエチレンテレフタレートの比率が高いほど半結晶化時間は長くなるので、ポリエチレンテレフタレートの比率を60%以下とすることにより、非晶性ポリエステルの樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下とすることができる。

【0028】

次に、非晶性ポリエステル層の厚みが0.5μm以上8μm以下について説明する。非晶ポリエステル層の厚みが0.5μm未満と薄く形成されると、ポリエステル樹脂と金属板の間の密着力が不足し、缶蓋に成形したときに巻き締め部で外面フィルムが剥離したり、レトルト殺菌処理を行うと外面側フィルムが剥離して浮き上がってしまう。一方、非晶性ポリエステルの厚みが8μmを超えて厚くなると、非晶層の樹脂が130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下のポリエステル樹脂であっても、非晶層の熱結晶化が不十分となり、気泡の形成を完全に抑制できなくなる。

【0029】

なお、本発明の非晶性ポリエステル層の厚みとは、図3に示すように、ラミネート後のフィルム厚み方向の複屈折率測定を行い、複屈折率が0.015以下となる領域の厚みである。

【0030】

また、非晶性ポリエステル層の厚みは、ラミネートされる金属板の温度とロールニップ通過時間をコントロールすることにより、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0031】

次に外面側フィルムの水蒸気透過度が $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下について説明する。外面側フィルムの水蒸気透過度が $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ を超えると、水蒸気の透過性が高すぎて、フィルム内に浸入する水の量が大きくなり、再気化時に気泡の形成を回避できなくなるので、外面側フィルムの水蒸気透過度が $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下とする。

【0032】

なお、本発明の水蒸気透過度の測定は以下の通りである。ラミネート金属板を酸性腐食液（例えば $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ など）に浸漬し、金属板を溶解させてフィルムを抽出する。次いで、抽出したフィルムに関し、水蒸気透過試験機 PERMATRAN W-600（モコン社製）を用い、試験温度 40°C 、試験湿度90%の条件で水蒸気透過度を実測した（JIS K7129 B法）。

【0033】

また、外面側フィルムの水蒸気透過度はフィルムの結晶化度を調整することにより $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下とすることが可能であり、フィルムの結晶化度はラミネート時の金属板加熱温度等で制御することができる。

【0034】

以上のように規定することによりレトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板が得られる。なお、本発明において、外面側ポリエステルフィルムの要件としては、上記の3項目が満たされていれば良く、単層フィルム（単一の樹脂組成からなるフィルム）であっても、複層フィルム（厚み方向に2種類以上の組成の異なる樹脂層を有するフィルム）であってもよい。

【0035】

また、缶蓋内面側を被覆するフィルムとしては、外面側フィルムと同時に熱融着により貼りあわせることのできるポリエステルフィルムであれば、特に限定されない。無論、外面と同一フィルムであってもかまわない。また、熱硬化性の接着剤を介して金属板に接着させるタイプのフィルムであってもかまわないし、接着剤を介さず、金属板に直接熱融着させるタイプのフィルムであってもかまわない。

【0036】

本発明における非晶性ポリエステル層の樹脂としては、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物であり、ポリエステル（I）の比率が30～60重量%、ポリエステル（II）の比率が40～70重量%のものが挙げられる。

【0037】

ここで言うポリエステル（I）は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはブタンジオール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。

【0038】

一方、ポリエステル（II）は、ブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーでの共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セ

バシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、また共重合アルコール成分としてはエチレングリコール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0039】

ポリエステル (I) 及びポリエステル (II) がコポリマーである場合の共重合成分の割合は、それらの種類にもよるが、結果として、130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下を満足する割合であれば良い。

【0040】

このように、ポリエステル (I) とポリエステル (II) の配合割合は130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下であることを満足すれば、特に限定されるものではないが、ポリエステル (II) の比率として40重量%以上であれば130℃に於ける結晶化速度としては十分速く、半結晶化時間を容易に40秒以下にすることができ、白化を抑制できる。この点からポリエステル (II) の比率の下限は40重量%以上が好ましい。一方、ポリエステル (II) の比率として70重量%を越えると、レトルト時の白化抑制の点では十分良好であるが、フィルムの加工性が劣化し、高速製蓋時のフィルムに傷がつきやすくなるという点で実用上適さない。よって、ポリエステル (II) の比率の上限は70重量%以下が好ましい。

【0041】

また、ポリエステル (I) の比率が30重量%未満であると、フィルムの加工性が劣化し、高速製蓋時のフィルムに傷がつきやすくなるのため、ポリエステル (I) の比率の下限は30重量%以上が好ましい。一方、ポリエステル (I) の比率が60重量%を超えると、白化の抑制が不十分となるのため、ポリエステル (I) の比率の上限は60重量%以下が好ましい。

【0042】

本発明における非晶性ポリエステル層の上層に形成するポリエステル樹脂としては、特に限定するものではないが、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル、及びそれらの混合体などが前述の非晶性ポリエステル層との整合性の点から好適である。エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルは各々、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。無論、金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層と同じ樹脂組成のポリエステルであっても良い。

【0043】

本発明における缶蓋内面側のポリエステルフィルムの樹脂としては、特に限定するものではないが、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル、及びそれらの混合体などが内容物に対する耐食性の観点から好適である。エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルは各々、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また

共重合アルコール成分としてはヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。

【0044】

本発明における缶蓋外面側および内面側のフィルムに用いるポリエステル樹脂は全て、その製法によって限定されることはない。例えば、酸成分、アルコール成分、及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステル樹脂を得る方法、或いは、酸成分をあらかじめジメチル化させ、アルコール成分や共重合成分とともにエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合させてポリエステル樹脂を得る方法、が好ましく用いられる。

【0045】

またポリエステルの製造において、結晶化速度を早める目的で、例えばモンタン酸ナトリウム、TALC（滑石）、ステアリン酸バリウム等の結晶化核剤を添加することも好ましい。ポリエステルの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤も添加することができる。

【0046】

本発明におけるポリエステルフィルムの製膜方法は、特に限定するものではなく、一般に行われている、二軸延伸製膜法、インフレーション法、無延伸製膜法などが用いられるが、製膜時のフィルム厚み精度や、延伸によるフィルム強度の確保の観点から、特に逐次二軸延伸製膜法で製膜することが望ましい。

【0047】

本発明における外面側フィルムの厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。 $10\mu\text{m}$ 未満では、製蓋時や、缶を搬送する際に擦れて傷がつき、金属面が露出して外観を損なったり、長期保管中にそこを起点に腐食が発生する可能性がある。

【0048】

また、本発明における内面側フィルムと外面側フィルムの厚みの合計は $60\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。フィルム厚みが増すにつれ、蓋を巻き締めたときに缶蓋と缶胴の間の隙間が減少し、内外面側の厚みの合計が $60\mu\text{m}$ を越えるとシーリング剤が巻き締め部から缶の外や内にはみ出し、外観を損ねたり、シーリング剤が内容物に触れて風味やフレーバーを損ねたりする。逆に、はみ出しを防ぐためにシーリング剤の量を減らすと巻き締め部における耐圧強度が不十分になる可能性があり、缶の品質の安定化が図れない。

【0049】

さらに、本発明に用いる金属板としては、通常缶用材料として使用されている、ティンフリースチール（クロム薄めつき鋼板）や錫めつき鋼板およびアルミニウム合金板などを使用できる。

【0050】

金属板の両面にポリエステルフィルムを積層する方法としては、例えば、金属板を加熱しておき、フィルムをロールで圧着した後、急冷し、金属板に接するフィルムの界面近傍を熔融非晶化して融着する方法などが用いられる。

【実施例1】

【0051】

外面側フィルムに関して、ポリエステル組成物を、常法により乾燥、 $270\sim 290^{\circ}\text{C}$ で熔融混合した後、ダイから冷却ドラム上に押し出して急冷固化し、単層または複層の未延伸フィルムを得た。複層フィルムの場合、ラミネート後フィルムが金属板と接する側の層を下層、大気と接する側の層を上層として、別々のダイから押し出したものをあわせて冷却ドラム上で急冷固化させ、延伸工程フィルムを得た。次いで得られた未延伸フィルムを縦方向に延伸温度 72°C 、延伸倍率3.6倍で延伸し、続いて横方向に延伸温度 85°C 、延伸倍率3.6倍で延伸して二軸配向フィルムを得、これを缶蓋の外面側フィルムとした。内面側フィルムとしては、外面側フィルムと同一フィルムを用いる場合を（A）、逐次延伸法により二軸延伸製膜した、厚み $15\sim 40\mu\text{m}$ の市販のイソフタル酸共重合PET（イソフタル酸共重合比：12モル％）フィルムを用いる場合を（B）とした。

【0052】

缶蓋用金属板として、ティンフリースチール（金属クロム付着量 $125\text{mg}/\text{m}^2$ ，クロム水和酸化物付着量 $14\text{mg}/\text{m}^2$ ，板厚 0.24mm ）を用い、加熱したティンフリースチールの表裏に、内面側フィルム及び外面側フィルムを一對のゴムロールを用いて熱融着させたのち、直ちに水冷し、缶蓋用ラミネート金属板を得た。ラミネート条件（ゴムロールのニップ長，金属板の送り速度，金属板の加熱温度）を表1に示す。

【0053】

また、缶蓋用ラミネート金属板の外面側フィルムの樹脂組成、厚み、非晶層を構成する樹脂の 130°C における半結晶化時間、非晶層の厚み、水蒸気透過度、内面側フィルムの樹脂組成、厚みを、表1に併せて示す。

【0054】

【表1】

	外面フィルム								内面フィルム		内外 合計 フィルム 厚み (μm)	ラミネート条件			
	単層、 複層の 区別	下層(金属板と接する側の層)				上層(大気と接する 側の層)		外面 合計 厚み (μm)	水蒸気 透過度 (g/m ² /24hr)	樹脂組成		厚み	ロール ニップ (mm)	板送り速度 (m/分)	金属板 加熱温度 (°C)
		樹脂組成	厚み (μm)	130°Cでの半結晶 化時間 (秒)	非晶層 厚み (μm)	樹脂組成	厚み (μm)								
実施例1	単層	PET:60wt% PBT:40wt%	15	30	5	-	-	15	65	A	15	30	17	40	219
実施例2	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	20	8	5	-	-	20	48	B	20	40	17	40	215
実施例3	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	15	4	5	-	-	15	63	A	15	30	17	40	211
実施例4	複層	PET:40wt% PBT:60wt%	5	4	4	PET-I (IPA12mol%)	10	15	64	A	15	30	15	40	211
実施例5	複層	PET:30wt% PBT:70wt%	15	3	5	PET-I (IPA12mol%)	5	20	50	B	20	40	17	40	207
実施例6	単層	PET-I (IPA12mol%) :30wt% PBT:70wt%	15	40	5	-	-	15	64	B	15	30	17	40	204
実施例7	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	10	8	5	-	-	10	98	A	10	20	17	40	215
実施例8	複層	PET:50wt% PBT:50wt%	15	8	5	PET-I (IPA10mol%)	15	30	35	B	30	60	17	40	215
実施例9	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	12	4	0.5	-	-	12	70	A	12	24	3.4	60	204
実施例10	単層	PET:60wt% PBT:40wt%	15	30	8	-	-	15	68	A	15	30	27	33	227
比較例1	単層	PET:100%	15	300	5	-	-	15	63	A	15	30	17	40	280
比較例2	単層	PET-I (IPA12mol%) :100%	15	1000	5	-	-	15	64	A	15	30	17	40	240
比較例3	単層	PET:70% PBT:30%	15	60	5	-	-	15	65	A	15	30	17	40	223
比較例4	単層	PET:20% PBT:80%	15	2	0.3	-	-	15	64	A	15	30	3	70	200
比較例5	単層	PET:30% PBT:70%	15	3	10	-	-	15	69	A	15	30	33	33	223
比較例6	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	12	4	0.3	-	-	12	70	A	20	32	3	70	204
比較例7	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	10	8	5	-	-	10	120	A	10	20	17	40	222
比較例8	単層	PET:30% PBT:70%	15	3	8	-	-	15	160	A	15	30	30	33	235
比較例9	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	8	8	5	-	-	8	105	A	8	16	17	40	215
比較例10	複層	PET:70wt% PBT:30wt%	15	60	5	PET-I (IPA10mol%)	15	30	35	B	40	70	17	40	225

【0055】

上記により得られた缶蓋用ラミネート金属板に関し、以下の製蓋加工を施した後、各種特性調査を行った。結果を表2に示す。

【0056】

製蓋加工：

ラミネート金属板を円板状に打ち抜き、更にプレス加工により外径52mmの缶蓋成形を行った。得られた蓋は、次に蓋の内周にスチレンブタジエンラバーを主成分とするシーリング

剤を塗布した後、溶接缶胴（200cc飲料缶用缶胴）に缶蓋巻き締め機（東洋製罐製 K.H.ホームシーマー）を用いて巻き締めた。

【0057】

製蓋加工性評価：

1) 外面フィルム剥離

最も厳しい加工が施されている巻き締め部において、フィルムの剥離が見られたものを×、剥離の見られなかったものを○とした。

2) 外面フィルムの傷付き

プレス加工、もしくは巻き締め加工時に金型が接触する缶外面の外周エッジ近傍で、フィルムの割れや傷が観察されたものを×、健全にフィルム被覆が保たれていたものを○とした。

【0058】

耐レトルト性評価：非晶層における気泡発生

缶胴に缶蓋を巻き締めた状態で、100gの水道水と80gの氷を注ぎ入れ、高温水蒸気環境（130℃）に装入し、そのまま30分間保持した。その後、缶を取り出し、蓋の外面を目視及び光学顕微鏡で観察した。顕微鏡観察により缶蓋外面フィルムの非晶層内に気泡が多数観察され、目視でもフィルムの濁りが顕著に確認されたものを×、顕微鏡観察により、缶蓋外面フィルムの非晶層に気泡が観察され、目視でもフィルムの濁りが観察されたものを△、顕微鏡観察により缶蓋外面フィルムの非晶層に気泡が観察されず、目視でもフィルムの白化や濁りが全く観察されないものを○とした。

【0059】

缶蓋巻き締め性評価：シーリング剤のはみ出し

缶蓋巻き締め部を外周に沿って30缶観察し、1缶でもシーリング剤が缶蓋巻き締め部から外へはみ出していたものを×、シーリング剤のはみ出しが見られなかったものを○とした。

【0060】

【表2】

	製造加工性		耐レトルト性	缶蓋巻き締め性
	外面フィルム剥離	外面フィルムの傷つき	非晶層における気泡の発生	シーリング剤のはみ出し
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	○
比較例2	○	○	×	○
比較例3	○	○	△	○
比較例4	×	×	○	○
比較例5	○	○	△	○
比較例6	×	○	○	○
比較例7	○	○	△	○
比較例8	○	○	×	○
比較例9	○	×	△	○
比較例10	○	○	△	×

【0061】

表2より、本発明の実施例1～10に関しては、全水準に関して良好な結果が得られており、缶蓋用ラミネート鋼板として好適であることを示している。

【0062】

一方、比較例では、少なくとも一つは特性上に問題が見られ、缶蓋用ラミネート鋼板として適さない。比較例1～3は非晶ポリエステル層の130℃における半結晶化時間が長い為、レトルト殺菌処理時の非晶層の気泡発生を抑制できず、外観上問題がある。比較例4

は非晶層の厚みが薄すぎるため、加工性に乏しく、製蓋加工時にフィルムに傷が導入された。比較例5は非晶層の厚みが厚すぎるため、非晶層における気泡の発生を完全に抑制することができなかった。比較例6は非晶層厚みが薄すぎるため、密着力に乏しく、製蓋加工時にフィルムが剥離した。比較例7、8、9は外面フィルムの水蒸気透過性が高いため、フィルム内への水蒸気の浸入が顕著となり、非晶層の気泡の発生を完全に抑制できなかった。さらに比較例9は外面フィルムの厚みが他と比較して薄めであるため、製蓋加工時のフィルムの傷付きも見られた。比較例10は非晶ポリエステル層の130℃における半結晶化時間が長いため、レトルト殺菌処理時の非晶層の気泡発生を抑制できず、外観上問題があり、さらに巻き締め時にシーリング剤が巻き締め部の外にはみ出してしまった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

フィルムの白化や濁りがないだけでなく、加工性にも優れているので、2ピース缶の缶胴などの用途にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

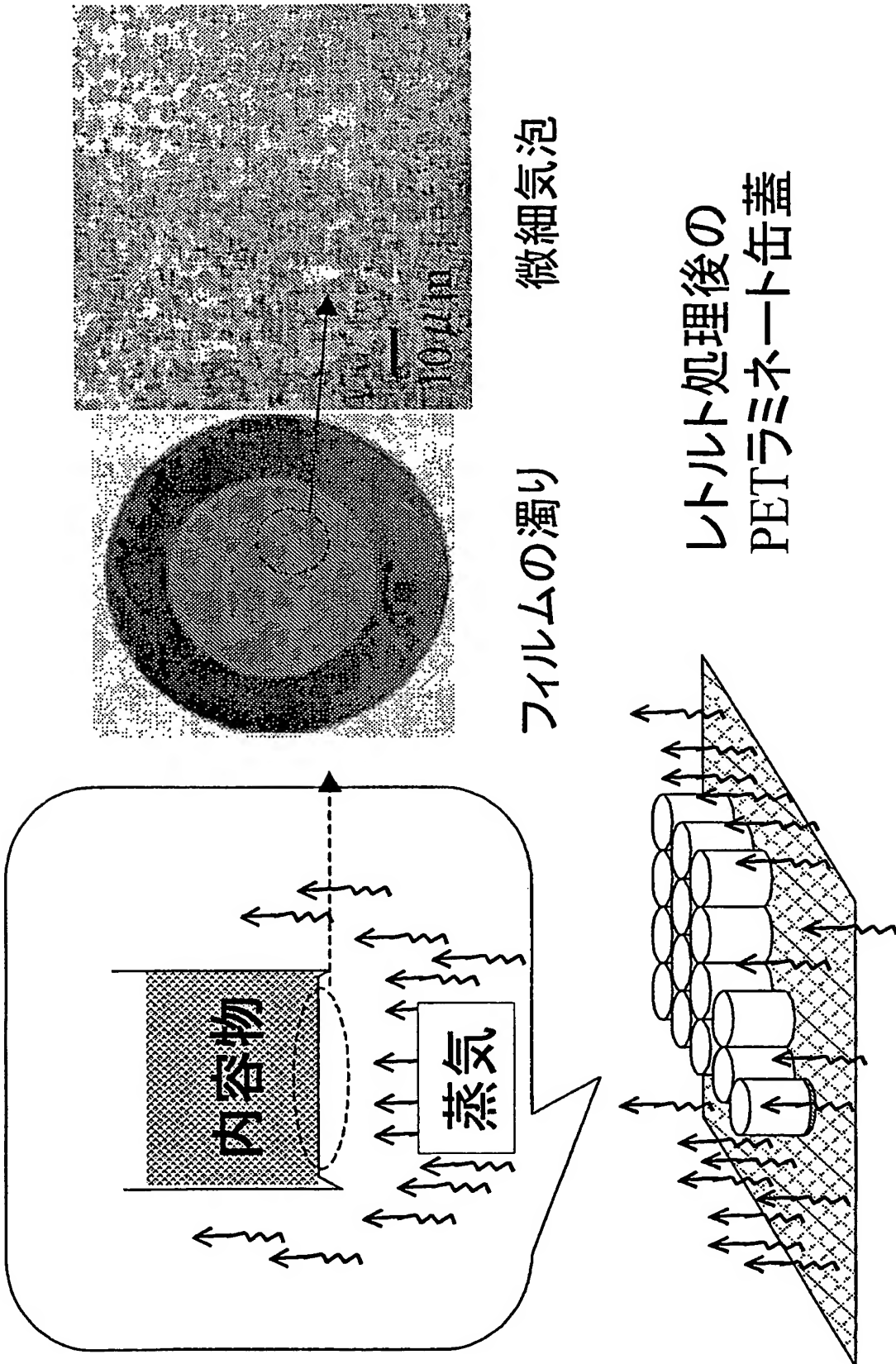
【0064】

【図1】レトルト殺菌処理時の外面側フィルムの気泡発生とフィルム濁りの状態を示す図である。

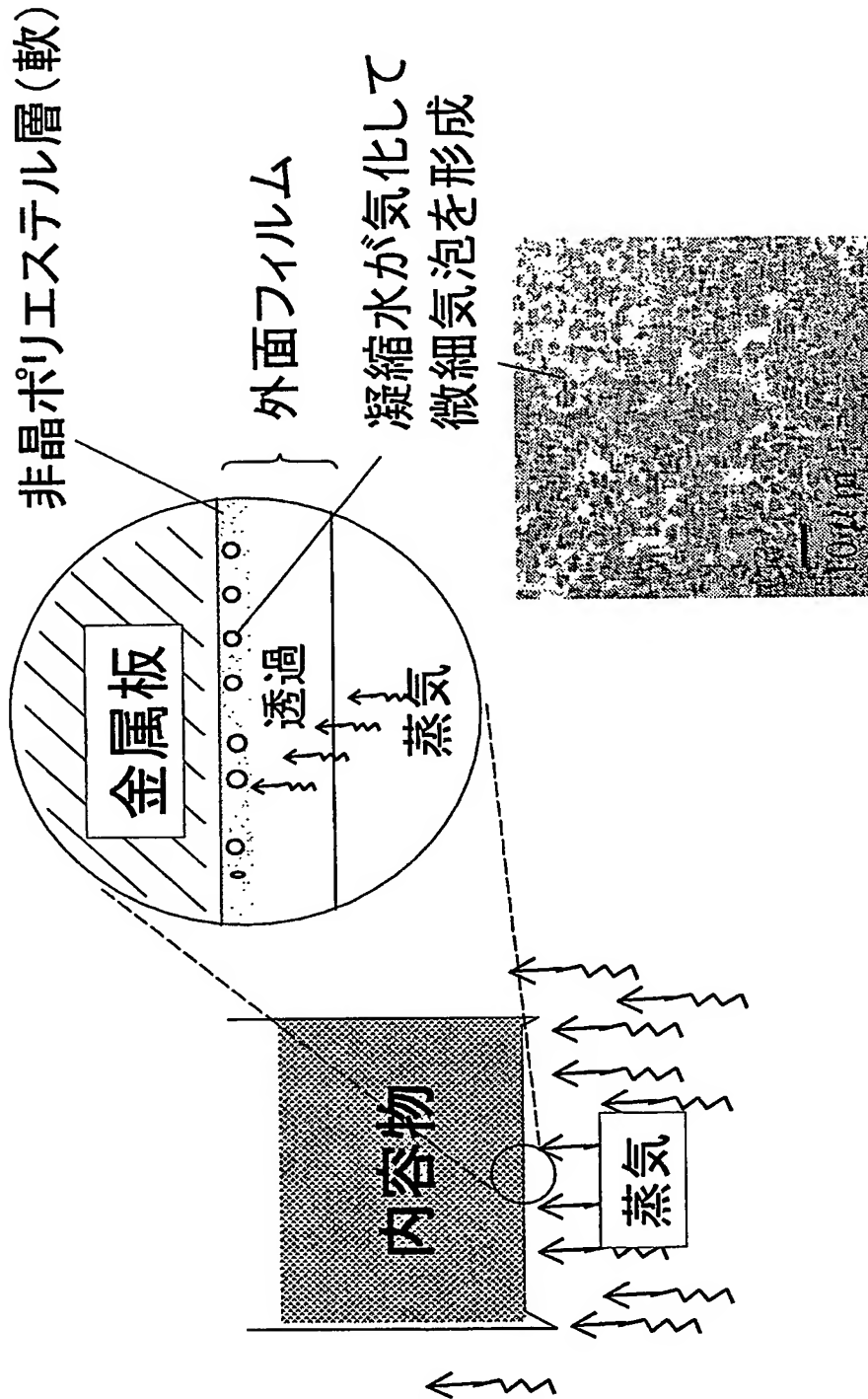
【図2】レトルト殺菌処理に伴う気泡発生形成メカニズムを示す図である。

【図3】非晶性ポリエステル層厚みを定義する図である。

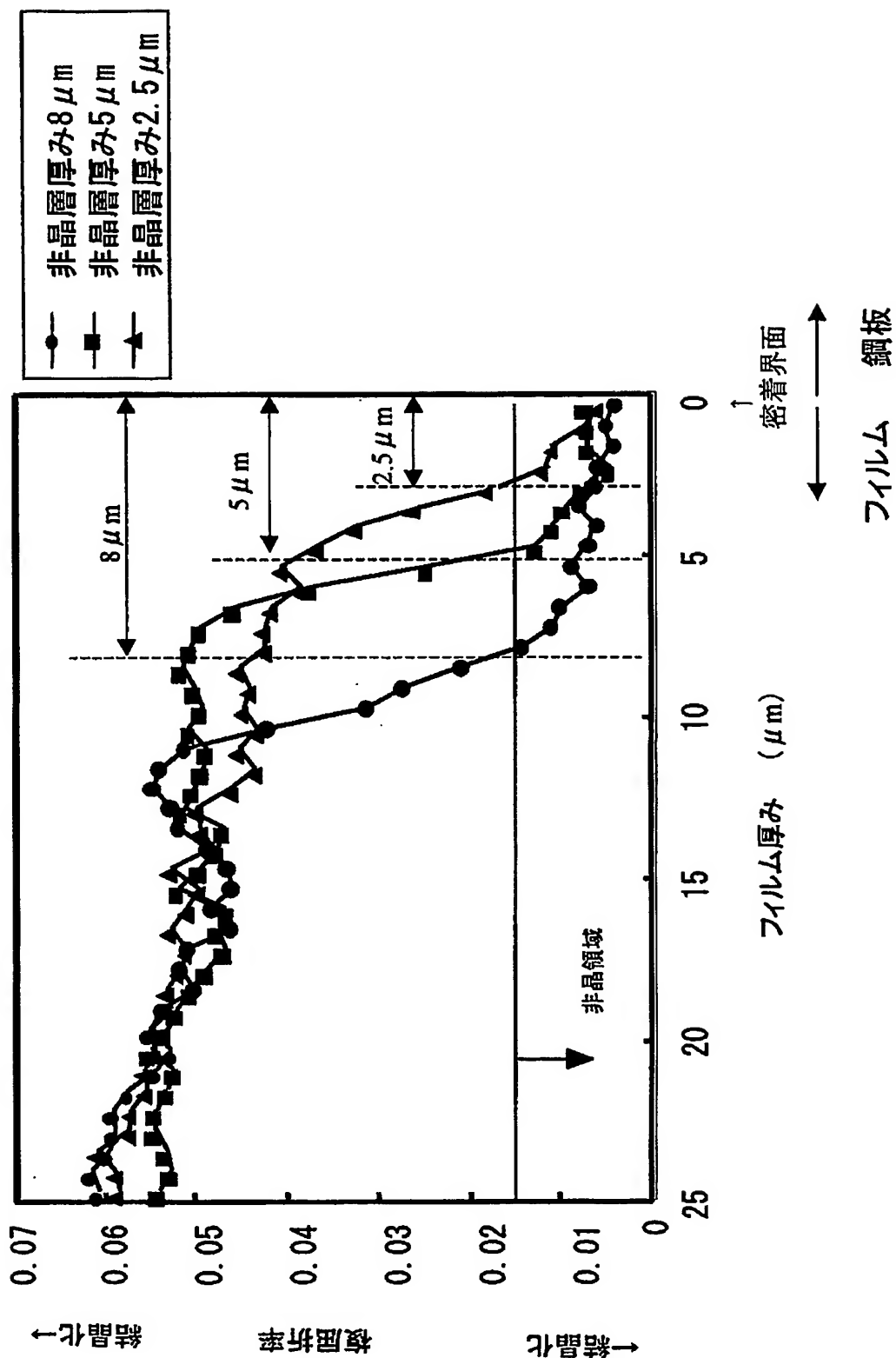
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板を提供する。

【解決手段】 金属板の両面にポリエステルフィルムを積層した缶蓋用ラミネート金属板であって、缶蓋に形成した際に外面となる側に積層されたポリエステルフィルムは、ア) 前記ポリエステルフィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下、イ) 前記非晶性ポリエステル層の厚みが0.5μm以上8μm以下、ウ) 前記ポリエステルフィルムの水蒸気透過度が100g/m²/24hr以下を有する。さらに、前記非晶性ポリエステル層の樹脂は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(I) (比率が30～60重量%)とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(II) (比率が40～70重量%)とを配合したポリエステル組成物であることが好ましい。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-401897
受付番号	50301979828
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年12月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月 1日

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 8 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
J F E スチール株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018110

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-401897
Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.